

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-278081

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)12月2日
 B 41 M 5/00 B-6906-2H
 D 21 H 1/22 B-7633-4L
 1/28 B-7633-4L
 // C 08 J 7/04 H-7446-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑯ 特 願 昭61-121693

⑰ 出 願 昭61(1986)5月26日

⑱ 発 明 者 妹 尾 季 明 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 山 崎 岳 志 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 水性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体が少なくとも一層以上のインク受理層を有し、該受理層中にアクリル酸アルキルエステルもしくはメタアクリル酸アルキルエステル、重合性単量体およびシラン化合物からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合して得られる水性共重合体及び主顔料として合成微粒子シリカを含有し、少なくとも一層のインク受理層が顔料100重量部当り該水性共重合体10乃至80重量部を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

(2) 重合性単量体が分子中にカルボキシル基を1個以上含有する重合性不飽和カルボン酸の少なくとも1種以上である特許請求の範囲第1項記載の

インクジェット記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に水性染料を含有する水性インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させ、記録媒体に付着させて記録をおこなう多色記録に適したインクジェット記録媒体に関するものである。

(B) 従来の技術

インクジェット記録方式は、高速・低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、さらに現像、定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等のハードコピーを得る方法として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印面に比較して遜色のない記録画像を得ることも可能であり、作成部数が少なくても併用用途に於いては、写真技術によるよりも安

価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

インクジェット記録方式で使用される記録媒体としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙を使うべく装置やインク組成の面から努力が成されてきた。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化等インクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録媒体に対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく彩やかであること、インクの吸収が早くインクドロップレットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑かではやけないこと。更に記録画像が紫外線や空気中の酸素または水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。これらの要求を満たすために、従来から幾つかの提案がなされてきた。例えば、吸

収性やインクドットの滲みを改良するために特開昭52-53012号には、低サイズの前紙に表面加工用の塗料を湿潤させてなるインクジェット記録媒体が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録媒体が開示されている。また、塗工紙の例としては、特開昭55-5830号に、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録媒体が開示され、特開昭55-11583号では、被覆層中の顔料として非膨潤シリカ粉末をつかった例が、更に、特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。

なかでも高精細・高色彩性のカラーインクジェット記録媒体としては、透明性の高い合成微粒子シリカを主顔料としたインク吸収層を基紙上に設けることによって良好な記録特性が得られ、すでに実用化されている。これらのコートタイプインクジェット記録媒体は、記録特性として例えばド

- 3 -

ット径やドット形状、ドット濃度や色調の再現性といった点では一般紙タイプのインクジェット記録媒体より改良されているが、上記のような記録特性の外に塗工層の接着性が良く粉落ちが少なく、しかもインク吸収容量が大きいという性能も要求されるが、これらの点で未だ満足な性能が得られていなかった。

(d) 発明が解決しようとする問題点

従来の技術のうち一般紙タイプのインクジェット記録媒体は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いという欠点がある。またコート紙タイプのインクジェット記録媒体は、ドットの形状、ドット濃度や色調の再現性といった点では一般紙タイプのインクジェット記録媒体より改良されているが、これらの記録媒体には透明性の高いインク吸収容量の大きい合成微粒子シリカを主顔料として使用することが望ましい。しかし、前述したような合成微粒子シリカを主顔料とした塗工層では従来知られている接着剤を使用した場合、接着剤が多け

- 4 -

れば接着性が良く粉落ちも少ないが、インク吸収容量が小さくなり、実際に印字した時にインクが溢れてしまい著しく記録画像品質を低下させてしまう、一方、接着剤が少ないと十分なインク吸収容量を得られるが、接着性が悪く粉落ちが多くなり、製造時・加工時・輸送時・使用時・保存時などでの記録媒体の取扱いが極めて困難である。

本発明は、前述したようにコートタイプインクジェット記録媒体としての特徴を維持しながら塗工層の接着性が良く、粉落ちが少なくしかもインク吸収容量の大きいという相反する性能を持つ記録媒体を提供することを目的とする。

(d) 問題点を解決するための手段

本発明は、水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体が少なくとも一層以上のインク受理層を有し、該受理層中にアクリル酸アルキルエステルもしくはメタアクリル酸アルキルエステル、重合性単量体およびシラン化合物からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合して得

られる水性共重合体及び主顔料として合成微粒子シリカを含有し、少なくとも一層のインク受理層が顔料100重量部当り該水性共重合体10乃至80重量部を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体である。

更に述べれば、重合性単量体が分子中にカルボキシル基を1個以上含有する重合性不飽和カルボン酸の少なくとも1種以上であり、また必要に応じてカルボキシル基以外の官能基を有する重合性単量体と芳香族ビニル化合物、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリテン、不飽和シアン化合物、オレフィン系炭化水素、1価カルボン酸のビニルエステル化合物、不飽和アミド化合物などの群から選ばれる重合性単量体を使用しても良い。

更に詳細には、本発明に於いて使用される水性共重合体はアクリル酸もしくはメタアクリル酸のアルキルエステルを主成分とする乳化重合によって得られる共重合体であってかつ、該共重合体中に特定構造の有機珪素基とカルボキシル基とを有するものである。

- 7 -

る重合反応によって得られる共重合体とシラン化合物との結合点として作用する他、合成微粒子シリカに対する接着力の向上に寄与している。

重合性不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などの不飽和一塩基性酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和二塩基性酸、炭素数1～17個のアルキルアルコールと不飽和二塩基性酸のモノエステル化合物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコールとメチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコールなどの低級1価アルコールとのモノエーテルと不飽和二塩基性酸とのモノエステル化合物などを挙げることができ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明に於いて、重合性不飽和カルボン酸は単量体混合物中1～30重量%の割合で使用することが、耐水性、接着性、インクジェット印字適性などの面で好ましい。

- 9 -

本発明に於いて使用するアクリル酸もしくはメタアクリル酸のアルキルエステルは、炭素数1～18個のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルおよびメタアクリル酸アルキルエステルの中の1種又は2種以上が用いられ、更に詳細には炭素数1～18個の直鎖状もしくは分枝状脂肪族アルキルアルコール又は脂環式アルキルアルコールとアクリル酸もしくはメタアクリル酸とのエステル化合物であり、例えばアクリル酸もしくはメタアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、シクロヘキシルなどのエステルを挙げることができる。

本発明においてアクリル酸アルキルエステルもしくはメタアクリル酸アルキルエステルは、単量体混合物中50～98.9重量%の割合で使用することが耐水性、耐久性、接着性、インクジェット印字適性などの面で好ましい。本発明に於いて使用する重合性不飽和カルボン酸は分子中にカルボキシル基を1個以上有するもので、本発明に於け

- 8 -

本発明に於いて使用するシラン化合物は、分子中に少なくとも1個の加水分解性基が直結した珪素原子を有し、且つ、重合性不飽和基を有しないシラン化合物の1種又は2種以上が用いられ、例えば、アミノアルキルアルコキシシラン、エポキシアルキルアルコキシシラン、メルカプトアルキルアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、ハロゲン化アルキルアルコキシシラン、アルキルアシロキシシラン、ヒドロシラン化合物であり、詳細にはアミノメチルトリエトキシシラン、N- β -アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)-エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルプロピル)-エチレンジアミン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシク

- 10 -

ロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリクロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどを挙げることができる。

本発明に於いてシラン化合物は単量体混合物中0.1~40重量%の割合で使用することが耐水性、接着性、乳化重合安定性、インクジェット印字適性などの面で好ましい。

本発明に於いて必要に応じて使用できる重合性単量体としては、芳香族ビニル化合物、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、不飽和シアン

化合物、オレフィン系炭化水素、1価カルボン酸のビニルエステル化合物、不飽和アミド化合物の1種又は2種以上が用いられ、例えばスチレン、ビニルトルエン、フッ化ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、クロトンニトリル、エチレン、プロピレン、酢酸、プロピオン酸、アクリルアミド、メタアクリルアミドなどを挙げることができる。この重合性単量体は必要に応じて40重量%以下の割合で使用することが耐水性、接着性、インクジェット印字適性などの面で好ましい。

更に、本発明に於いて必要に応じて使用できるカルボキシ基以外の官能基を有する重合性単量体としては、分子中に重合性不飽和基の他に少なくとも1個のカルボキシ基以外の官能基を有するものであり、官能基としては、例えば水酸基、エポキシ基、アルコキシシリル基、メチロール基、アミノ基及びビニル基を挙げることができ、具体的にはアリルアルコール、クロトンアルコールなどの不飽和アルコール、エチレングリコール、ジ

-11-

エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールビニルエーテル化物；多価アルコールとアクリル酸又はメタアクリル酸もしくはクロトン酸とのモノエステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートなどの不飽和グリシジルエステル；アクリルグリシジルエーテル、メタアクリルグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリ
 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどの不飽和基含有シラン化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレ

-12-

ート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、アクリル酸アリル、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリルなどの多不飽和化合物；メチロール化アクリルアミド、メチロール化メタアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタアクリルアミドなどの不飽和アミン化合物などを挙げることができる。この重合性単量体は必要に応じて30重量%以下の割合で使用することが耐水性、接着性、インクジェット印字適性などの面で好ましい。

本発明に於いて、乳化重合して得られる水性共

-13-

-14-

重合体は、単量体滴下法、ブレエマルジョン法あるいはそれらの方法の組合せなど公知の方法を利用して得られる。更に、単量体混合物を2組以上の組に分割して重合する多段階重合法をとることもでき、それぞれ異なった組又は同一の組の単量体混合物組成として重合してもよい。本発明に於いては、2段目の単量体混合物中にシラン化合物を存在させることにより水性共重合体分散粒子の表面付近にシラノール基を分布させることもでき合成微粒子シリカに対する接着力を向上させることが可能となる。

乳化重合において、使用する乳化剤は従来公知のアニオン性、カチオン性、ノニオン性の乳化剤あるいは高分子乳化剤を使用すればよく、例えばナトリウムドデシルサルフェート、アンモニウムドデシルサルフェート、ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウムラウレート、高アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキル

スルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルポリオキシエナレンアルキルアリールエーテル、エーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレン重合体、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリメタアクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシエチルメタアクリレート、ポリヒドロキシプロピルアクリレート、ポリヒドロキシプロピルメタアクリレートなどを挙げることができ、これらの少なくとも1種以上を使用できる。乳化剤の使用量については特に限定されないが、余り多量に使用すると接着性、耐水性などが劣化するばかりでなく、インクジェット印字適性にも悪影響を生じる。単量体混合物100重量%当り10重量%以下、特に好ましく

-15-

は5重量%以下の量を用いるのがよい。

重合触媒としては、乳化重合において通常使用されているもの、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジクミルパーオキサイド、ジイソブチルパーオキサイド、過酢酸、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック)酸又はそのアルカリ金属塩などのラジカル生成性重合開始剤を使用することができ、その使用量は単量体混合物100重量%に対して、0.01~3重量%でよい。更に、過酸化物を使用する場合に重合速度を増大させたり、反応温度を低下させる必要があれば、過酸化物とアスコルビン酸、可溶性亜硫酸塩、ヒドロサルファイト、チオ硫酸塩、スルホン酸塩、硫酸第1鉄などと組み合わせてレッドックス系として使用することができる。

重合温度は30~90℃の範囲とするのが好ましく、また乳化重合技術において慣用の添加剤、例えばキレート化剤、緩衝剤、欝酸又は有機酸の

-16-

塩、pH規制助剤などを使用してもよい。

以上のように乳化重合を行った後、そのまま水性共重合体分散液として、本発明に於いて使用しても良いが、塩基性物質を加えてpHコントロールすることにより凍結安定性、機械的安定性、化学的安定性を向上させることができる。通常pH5以上になるように塩基性物質を加えるのが好ましい。塩基性物質としては、例えばアンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、苛性ソーダ、苛性カリ、珪酸ソーダなどを使用することができる。このようにして得られた水性共重合体分散液は、そのまま単独で用いることもできるが、更に前述したシラン化合物や水性コロイダルシリカを必要に応じて添加した水性分散液を使用しても良く、合成微粒子シリカの接着性を更に高めたり、耐水性を向上させたりすることが可能となる。

本発明に於いて必要に応じて使用する水性コロイダルシリカは、一般にいわれているケイ酸の縮

-17-

—469—

-18-

合体であって粒子径が $5 \sim 100 \text{ m}\mu$ 、特に $7 \sim 50 \text{ m}\mu$ の範囲のものが好ましく、通常水性分散液の形態で供給されているものをそのまま使用することができる。また、アルミン酸などで処理された表面処理コロイダルシリカなどを挙げることができる。水性コロイダルシリカの添加方法としては、前述した乳化重合水性共重合体分散液製造後に、混合添加しても、重合前、あるいは重合中などどのような位置に添加してもよい。水性コロイダルシリカは水性共重合体分散液の乾燥固形分 $100 \text{ 重量}\%$ に対して $200 \text{ 重量}\%$ 以下、好ましくは $100 \text{ 重量}\%$ 以下で使用できる。

本発明に於いて必要に応じて更に添加するシラン化合物は前述したシラン化合物の他、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、などの不飽和基含有シラン化合物が使用できる。更に添加するシラン化合物は、水性共重合体分散液の乾燥固形分 $100 \text{ 重量}\%$ に対して、 $40 \text{ 重量}\%$ 以下、好ましくは $20 \text{ 重量}\%$ 以下で使用できる。

本発明に於いて、水性共重合体分散液にその他

公知の粘度調節剤、カップリング剤、潤滑剤、撥水剤、架橋剤、帯電防止剤などを加えることができる。

本発明に於いて、使用される合成微粒子シリカは好ましくはBET法による比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で平均粒径が $20 \text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、全顔料成分 $100 \text{ 重量}\%$ 中、 $80 \text{ 重量}\%$ 以上使用される。合成微粒子シリカの使用量比が $80 \text{ 重量}\%$ 未満となると、インクジェット印字の際、特にカラー印字時の色彩性、吸収性などが悪くなり実用的でない。

本発明になる水性共重合体は接着剤として単独で使用する際は合成微粒子シリカ $100 \text{ 重量}\%$ 当たり $10 \sim 80 \text{ 重量}\%$ が好ましい。 $10 \text{ 重量}\%$ 未満では接着性が低く、 $80 \text{ 重量}\%$ を超えると色彩性、吸収性などのインクジェット印字適性が悪くなる。

本発明で使用出来る合成微粒子シリカ以外の顔料としては例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、

-19-

炭酸亜鉛、サテンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン等の白色無機顔料及び、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、マイクロカプセル、尿素樹脂顔料等がある。

本発明になる前述水性共重合体以外に併用出来る接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、シラノール基含有ポリビニルアルコール、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、

-21-

-20-

メラミン樹脂、尿素樹脂、等の熱硬化合成樹脂系の水性接着剤、及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、本発明になる水性共重合体と複合して使用できる。これらの接着剤は本発明になる水性共重合体と合わせて顔料 $100 \text{ 重量}\%$ に対して $20 \sim 120 \text{ 重量}\%$ 、好ましくは $20 \sim 80 \text{ 重量}\%$ が用いられるが顔料の結着に十分な量であればその比率はとくに限定されるものではない。しかし、 $120 \text{ 重量}\%$ 以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、塗層の空隙を減らし、あるいは、空隙構造を極端に小さくしてしまうため、好ましくない。その他の添加剤としては顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防^び剤、耐水化剤、pH調節剤等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルム

-22-

ムの如きシート状物質が用いられる。紙の場合は、サイズ剤無添加あるいは適度なサイジングを施した紙で、填料は含まれても、また含まなくてもよい。また、熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。また、紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶解樹脂によって加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受理層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

これらの記録媒体中への適用方法としては、接着剤として該水性共重合体分散液と主顔料としての合成微粒子シリカを混合し必要に応じて他の接着

剤、添加剤を混合した塗工液をエアナイフコーター、ブレードコーター、サイズプレス、ロールコーター、その他の型式のコーターにより原紙に塗工したり、インク吸収能力の高い顔料、例えば合成シリカ、合成アルミナ、炭酸カルシウム等に接着剤を加えて塗層を形成した、いわゆるコート紙の塗層表面にエアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、スプレー等で該塗工液を付与、乾燥したりどのような方法にも限定されるものではない。

支持体上に塗工しただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。

この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限される事がある。

本発明で言う水性インクとは、下記着色剤及び

-23-

液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。

着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料がこのましくもちいられる。

例えば、直接染料としては、

Q. I. Direct Black	2, 4, 9, 11, 14, 17, 19, 22,
	27, 32, 36, 38, 41, 48, 49,
	51, 56, 62, 71, 74, 75, 77,
	78, 80, 105, 106, 107, 108,
	112, 113, 117, 132, 146,
	154, 194
Q. I. Direct Yellow	1, 2, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27,
	28, 33, 34, 39, 41, 42, 44,
	48, 50, 51, 58, 72, 85, 86,
	87, 88, 98, 100, 110
Q. I. Direct Orange	6, 8, 10, 26, 29, 39, 41, 49,
	51, 102
Q. I. Direct Red	1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 17, 20,
	23, 24, 28, 31, 33, 37, 39,
	44, 46, 47, 48, 51, 59, 62,

-25-

-24-

	63, 73, 75, 77, 80, 81, 83,
	84, 85, 90, 94, 99, 101,
	108, 110, 145, 189, 197,
	220, 224, 225, 226, 227,
	230
Q. I. Direct Violet	1, 7, 9, 12, 35, 48, 51, 90,
	94
Q. I. Direct Blue	1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 34,
	69, 70, 71, 72, 75, 76, 78,
	80, 81, 82, 83, 86, 90, 98,
	106, 108, 110, 120, 123,
	158, 163, 165, 192, 193,
	194, 195, 196, 199, 200,
	201, 202, 203, 207, 218,
	236, 237, 239, 246, 258
Q. I. Direct Green	1, 6, 8, 28, 33, 37, 63, 64
Q. I. Direct Brown	1A, 2, 6, 25, 27, 44, 58, 95,
	100, 101, 106, 112, 173,
	194, 195, 209, 210, 211

-26-

酸性染料としては、

C. I. Acid Black	1, 2, 7, 16, 17, 24, 26, 28, 31, 41, 48, 52, 58, 60, 63, 94, 107, 109, 112, 118, 119, 121, 122, 131, 155, 156
C. I. Acid Yellow	1, 3, 4, 7, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 23, 25, 29, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 44, 49, 53, 55, 59, 61, 71, 72, 76, 78, 99, 111, 114, 116, 122, 135, 161, 172
C. I. Acid Orange	7, 8, 10, 33, 56, 64
C. I. Acid Red	1, 4, 6, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 26, 27, 30, 32, 34, 35, 37, 40, 42, 51, 52, 54, 57, 80, 82, 83, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 108, 110, 115, 119, 129, 131,

-27-

C. I. Basic Yellow	1, 2, 11, 12, 14, 21, 32, 36
C. I. Basic Orange	2, 15, 21, 22
C. I. Basic Red	1, 2, 9, 12, 13, 37
C. I. Basic Violet	1, 3, 7, 10, 14
C. I. Basic Blue	1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29
C. I. Basic Green	1, 4
C. I. Basic Brown	1, 12

反応性染料としては、

C. I. Reactive Black	1, 3, 5, 6, 8, 12, 14,
C. I. Reactive Yellow	1, 2, 3, 13, 14, 15, 17
C. I. Reactive Orange	2, 5, 7, 16, 20, 24
C. I. Reactive Red	6, 7, 11, 12, 15, 17, 21, 23, 24, 35, 36, 42, 63, 66
C. I. Reactive Violet	2, 4, 5, 8, 9

-29-

133, 134, 135, 154, 155,
172, 176, 180, 184, 186,
187, 243, 249, 254, 256,
260, 289, 317, 318

C. I. Acid Violet
7, 11, 15, 34, 35, 41, 43,
49, 75

C. I. Acid Blue
1, 7, 9, 22, 23, 25, 27, 29,
40, 41, 43, 45, 49, 51, 53,
55, 56, 59, 62, 78, 80, 81,
83, 90, 92, 93, 102, 104,
111, 113, 117, 120, 124,
126, 145, 167, 171, 175,
183, 229, 234, 236

C. I. Acid Green
3, 9, 12, 16, 19, 20, 25,
27, 41

C. I. Acid Brown
4, 14

塩基性染料としては、

C. I. Basic Black 2, 8

-28-

C. I. Reactive Blue	2, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 27, 28, 37, 38, 40, 41, 71
C. I. Reactive Green	5, 7
C. I. Reactive Brown	1, 7, 16

更に食品用色素としては、

C. I. Food Black	2
C. I. Food Yellow	3, 4, 5
C. I. Food Red	2, 3, 7, 9, 14, 52, 87, 92, 94, 102, 104, 105, 106
C. I. Food Violet	2
C. I. Food Blue	1, 2
C. I. Food Green	2, 3

などが挙げられる。

また、水性インク媒体としては、水および水溶性の各種有機溶剤、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソ

-30-

プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレンが2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチ

-31-

ルで10秒間一定面積のインク受理層に接触させ、余分な液を吸収紙で取り除いてインク受理層中に吸収された溶液の重量を測定し、平方米当りのグラム数として算出した値を用いた。

インク吸収速度はシャープ製インクジェットプリンター（I0-700）を使用して赤印字部（マゼンタ+イエロー）のベタ印字直後（約1秒後）にペーパー押えロールに接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。

印字部分の鮮明さについては、シャープ製インクジェットプリンター（I0-700）を使用して赤印字部分（マゼンタ+イエロー）のベタ印字後の記録媒体について目視で行なった。

接着性については、セロテープを記録媒体表面に貼り、10 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ の圧力で加圧ローラーを通した後剝離したセロテープ面についた粉の量を目視で判定した。

粉落ちについては、10 \times 巾の紙200枚をギロチンで裁断し、その時落ちた粉の量を目視で判定した。

レングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。その他の添加剤としては例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

本発明において、インク印字後の染料の耐水化剤又は定着剤としては公知のカチオン性樹脂などを必要に応じて用いることができるが、本発明においては、使用しても使用しなくても良い。

また、本発明において、2層以上のインク受理層が設けられる場合、一層目を本発明の構成、2層目以上を他の公知の構成としたり、1層目を他の公知の構成、2層目以上を本発明の構成としたり、全ての層を本発明の構成としたり、どのような構成をとってもよい。

インクジェット適性の測定は下記の方法によった。

インク吸収容量はポリエチレングリコール（PEG 400）／水が1／1の溶液を用いて20

-32-

(四) 作用

本発明に於いて、シラン化合物を含む水性共重合体は、乳化重合又はそれ以後の過程に於いて、珪素原子に直結する加水分解性基の一部又は全部が加水分解を受けてシラノール基を発生し、これが合成微粒子シリカと強い親和性を有するために、強い接着力を発揮する。しかも、従来使用してきた公知のいかなる接着剤よりも少量で十分な接着力を有するため、インク吸収量を低下させず、接着力を向上したり、接着力を維持しながらインク吸収量を上げることが可能となる。

(四) 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの例に限定されるものではない。尚、実施例に於いて示す部及び％は重量部及び重量％を意味する。

水性共重合体合成例

1. フラスコに水240部、乳化剤としてナトリウムドデシルサルフェート1.5部、重合触媒として過硫酸カリウム0.5部を添加し、窒素気流中

で75℃に加熱し、そこへメチルトリメトキシシラン6部、アクリル酸1部、アクリル酸エチル93部からなる単量体混合物をゆっくり滴下し、乳化重合させた。次いで冷却し、アンモニア水でpH 6.8として水性共重合体分散液を得た。

2-4.

合成例1.において組成物を表1のようにした以外は合成例1と同様にして合成例2.~4.の水性共重合体分散液を得た。

5.

合成例1で得た水性共重合体分散液100部を50℃に加熱し、水性コロイダルシリカ「スノーテックス0」(日産化学製、固形分量20%)15部を滴下ローで滴下し、その後冷却して合成例5の水性共重合体分散液を得た。

-35-

表 1

	合 成 例 2	合 成 例 3	合 成 例 4
乳 化 剤 (部)	ナトリウムトデシルベン ゼンスルホネート 2.0	ナトリウムトデシルベン ゼンスルホネート 4.0	ラウリルトリメチルアン モニウムクロライド 4.0
重合剤 (部)	過硫酸アンモニウム 0.7	過硫酸アンモニウム 0.5	過硫酸アンモニウム 0.5
単 量 体 混 合 物 組 成 (部)	γ-グリシドキシプロ ピルトリメトキシシラン 5.0	β-(3,4-エポキシシ クロヘキシル)エチルト リメトキシシラン 15.0	γ-アミノプロピルトリ メトキシシラン 5.0
	メタクリル酸 10.0	イタコン酸 1.0	イタコン酸 1.0
	メタクリル酸メチル 70.0	アクリル酸 9.0	フタル酸ジアル 5.0
	アクリル酸ブチル 15.0	メタクリル酸メチル 20.0	アクリル酸メチル 57.0
		アクリル酸ブチル 45.0	ステレン 16.0
		酢酸ビニル 10.0	アクリロニトリル 16.0

6.

実施例1において、単量体混合物をアクリル酸3部、アクリル酸エチル97部とした以外は実施例1と同様にして合成例6の水性共重合体分散液を得た。

合成例1～5は本発明に接着剤として適用される水性共重合体であり、合成例6は本発明外の水性共重合体である。

支持体製造例

伊水度370 ml csfのLBKP80部、伊水度400 ml csfのNBKP20部、重質炭酸カルシウム13部、カチオン澱粉1部、アルキルケテンダイマーサイズ剤（ディックハーキュレス社製、ハーコンW）0.08部及びポリアルキレンポリアミンエピクロルヒドリン樹脂0.4部から成るスラリーから、長網抄紙機にて坪量68 g/m²の原紙を抄造し、抄造時にサイズプレス装置で酸化澱粉を固形分で2 g/m²付着させたものを支持体とした。

-37-

A) 100部を合成微粒子シリカ(P-78A)80部と軽質炭酸カルシウム(BET法比表面積85 m²/g)20部にかえて、合成例1の水性共重合体分散液の不揮発分で20部とからなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアナイフコーターで乾燥固形分15 g/m²となるように塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー仕上げをして、実施例5の記録用紙を得た。

実施例6

支持体上に合成微粒子シリカ(ミズカシルP78P(BET法比表面積340 m²/g、平均粒径12.8 μm)水沢化学工業(株)製)100部に対して合成例2の水性共重合体分散液の不揮発分で20部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアナイフコーターで乾燥固形分15 g/m²となるように塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー仕上げをして、実施例6の記録用紙を得た。

実施例7～9

実施例6において水性共重合体分散液を合成例3、4、5とかわえた以外は実施例6と同様にして、

実施例1～4

支持体上に合成微粒子シリカ(ミズカシルP78A(BET法比表面積340 m²/g、平均粒径3.6 μm)水沢化学工業(株)製)100部に対して合成例1の水性共重合体分散液の不揮発分でそれぞれ10部、20部、40部、80部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアナイフコーターで乾燥固形分15 g/m²となるように塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー仕上げをして、それぞれ実施例1、2、3、4の記録用紙を得た。

比較例1、2

実施例1において、合成微粒子シリカ(P-78A)100部に対して合成例1の水性共重合体分散液の不揮発分でそれぞれ5部、90部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアナイフコーターで乾燥固形分15 g/m²となるように塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー仕上げをして、それぞれ比較例1、2の記録用紙を得た。

実施例5

実施例3において合成微粒子シリカ(P-78

-38-

それぞれ実施例7、8、9の記録用紙を得た。

比較例3

実施例6において水性共重合体分散液を合成例6とした以外は実施例6と同様にして比較例3の記録用紙を得た。

比較例4

実施例6において水性共重合体分散液の不揮発分で20部にかえてポリビニルアルコール(PVA117、クラレ社製)20部とした以外は実施例6と同様にして比較例4の記録用紙を得た。

実施例10

支持体上に合成微粒子シリカ(サイロイド620(BET法比表面積300 m²/g、平均粒径20 μm)富士デヴィソン化学社製)100部に対して合成例1の水性共重合体分散液の不揮発分で20部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアナイフコーターで乾燥固形分15 g/m²となるように塗工乾燥し、更にこの塗工層の上に合成微粒子シリカ(ミズカシルP78F)100部とポリビニルアルコール(PVA117)20

-39-

-475-

-40-

部、カチオン定着剤（ポリフィックス601（昭和高分子社製））10部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアースプレーコーターで乾燥固形分10g/m²となるように塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー掛けして、2層塗工層を有する実施例10の記録用紙を得た。

実施例11

支持体上に合成微粒子シリカ（サイロイド74（BET法比表面積300m²/g、平均粒径7μm）富士デヴィソン社製）100部に対してポリビニルアルコール（PVA117）20部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアースプレーコーターで乾燥固形分15g/m²となるように塗工乾燥し、更にこの塗工層の上に合成微粒子シリカ（ファインシールX-37（BET法比表面積265m²/g、平均粒径4.5μm）徳山曹達社製）100部に対して合成例1の水性共重合体分散液の不揮発分で20部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアースプレーコーターで乾燥固形分10g/m²となるように塗工乾燥し、軽

くスーパーカレンダー掛けして、2層塗工層を有する実施例11の記録用紙を得た。

比較例5

支持体上に合成微粒子シリカ（サイロイド74）100部に対してポリビニルアルコール（PVA117）20部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアースプレーコーターで乾燥固形分15g/m²となるように塗工乾燥し、更にこの塗工層の上に合成微粒子シリカ（ファインシールX-37）100部に対してポリビニルアルコール（PVA117）20部からなる固形分濃度15%の塗工液を作製し、エアースプレーコーターで乾燥固形分10g/m²となるように塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー掛けして2層塗工層を有する比較例5の記録用紙を得た。

比較例6

支持体上に軽質炭酸カルシウム（BET法比表面積12.5m²/g）100部に対して合成例1の水性共重合体分散液の不揮発分で40部からなる固形分15%の塗工液を作製し、エアースプレー

-41-

コーターで乾燥固形分10g/m²となるように、塗工乾燥し、軽くスーパーカレンダー掛けして比較例6の記録用紙を得た。

以上の実施例、比較例の記録用紙についてインクジェット適性及び塗層強度を評価した結果を表2に示す。

表2の総合評価でも示したように、比較例と比較して、実施例は良好なインクジェット適性および接着性を示し、粉落ちも少ないことがわかる。

従来、インクジェット記録用紙は接着性を向上し、粉落ちを少なくするとインク吸収容量が少なくなったり、インク吸収速度が低下し、印字部分の鮮明さが失なわれたりしていたが、表2の実施例でも示されるように、接着性が向上し粉落ちが少なくとも、インク吸収容量・インク吸収速度・印字部分の鮮明さなどのインクジェット適性が良好な範囲にあるバランスのとれたインクジェット記録媒体を提供していることが明らかである。

-43-

-42-

表 2

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
	1	2	3	4	1	2	5				6	7	8	9	3	4
〔接着剤〕																
合成例（番号）	1	1	1	1	1	1	1				2	3	4	5	6	PVA PVA
添加量（対シリカ100重量部当り、部）	10	20	40	80	5	90	20				20	20	20	20	20	20
塗層構成	1層	1層	1層	1層	1層	1層	1層				1層	1層	1層	1層	1層	1層
顔料	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ				シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ	シリカ
							炭カル									
インク吸収容量 (g/m ²)	30.3	28.4	26.3	23.7	31.5	20.4	25.0				27.4	26.2	26.4	25.3	26.1	26.5
インク吸収速度	◎	◎	○	◎	◎	△	○				◎	◎	◎	◎	○	△
印字部分の鮮明さ	◎	◎	○	◎	◎	△	◎				◎	◎	◎	◎	○	×
接着性	◎	○	◎	◎	×	◎	○				○	○	○	○	△	×
粉落ち	◎	○	◎	◎	×	◎	○				○	○	○	○	△	×
インクジェット記録用紙としての総合評価	◎	○	○	◎	×	△	◎				○	○	○	○	△	×

☒ 非常に良好
☐ 良好
☒ 若干劣るが実用上問題ない
☐ 実用上問題
☐ 不良

(㊦) 発明の効果

本発明になるシラン化合物を含有する該水性共重合体を接着剤に主顔料として合成微粒子シリカを使用した該インクジェット記録媒体では、該水性共重合体は従来公知のいかなる接着剤よりも少量で充分な接着力を有し、しかもインク吸収容量を低下させずに接着力を顕著に向上させ、粉落ちも著しく少なく、印字部分も鮮明で高品質な記録画像が得られることがわかった。